

PATENT
0941-0866P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: CHANG, Chi-Jung et al Conf.:
Appl. No.: NEW Group:
Filed: November 13, 2003 Examiner:
For: PHOTOCURABLE PIGMENT TYPE INKJET INK
COMPOSITION

L E T T E R

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

November 13, 2003

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

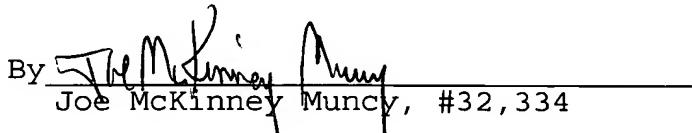
| <u>Country</u> | <u>Application No.</u> | <u>Filed</u> |
|----------------|------------------------|-------------------|
| TAIWAN | 091136927 | December 20, 2002 |

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

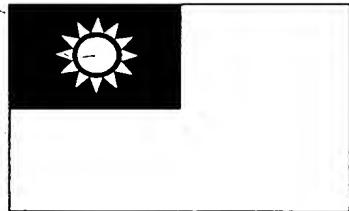
By 
Joe McKinney Muncy, #32,334

P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

KM/smt
0941-0866P

Attachment(s)

(Rev. 09/30/03)



CHANG et al
November 15, 2003

BSNB, LLP

0941-08669

lot1

中華民國經濟部智慧財產局

INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE
MINISTRY OF ECONOMIC AFFAIRS
REPUBLIC OF CHINA

茲證明所附文件，係本局存檔中原申請案的副本，正確無訛，

其申請資料如下：

This is to certify that annexed is a true copy from the records of this office of the application as originally filed which is identified hereunder:

申 請 日：西元 2002 年 12 月 20 日

Application Date

申 請 案 號：091136927

Application No.

申 請 人：財團法人工業技術研究院

Applicant(s)

局 長
Director General
蔡 練 生

CHANG et al
November 15, 2003
BSNB, LLP
0941-08669
lot1

發文日期：西元 2003 年 2 月 17 日
Issue Date

發文字號：09220147100
Serial No.

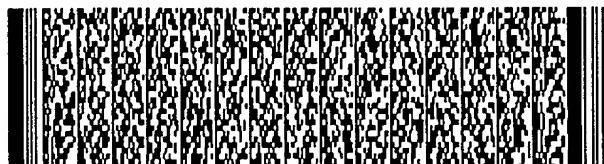
申請日期：91.12.20
申請案號：91136927

IPC分類

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

| | | |
|--------------------|-----------------------|---|
| 一、 發明名稱 | 中 文 | 可照光硬化之顏料型噴墨墨水組合物 |
| | 英 文 | |
| 二、 發明人 (共4人) | 姓 名 (中文) | 1. 張棋榕 2. 鄭淑貞 3. 吳鳳美 |
| | 姓 名 (英文) | 1. Chi-Jung Chang 2. Tsan shn-Chen 3. Feng-Mei Wu |
| | 國 籍 (中英文) | 1. 中華民國 TW 2. 中華民國 TW 3. 中華民國 TW |
| | 住居所 (中 文) | 1. 新竹市光復路二段321號 2. 新竹市光復路二段321號 3. 新竹市光復路二段321號 |
| | 住居所 (英 文) | 1. 2. 3. |
| 三、 申請人 (共1人) | 名稱或 姓 名 (中文) | 1. 財團法人工業技術研究院 |
| | 名稱或 姓 名 (英文) | 1. INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE |
| | 國 籍 (中英文) | 1. 中華民國 TW |
| | 住居所 (營業所) (中 文) | 1. 新竹縣竹東鎮中興路四段一九五號 (本地址與前向貴局申請者相同) |
| | 住居所 (營業所) (英 文) | 1. |
| | 代表人 (中文) | 1. 翁政義 |
| | 代表人 (英文) | 1. Weng, Cheng-I |



| | |
|-------|-------|
| 申請日期： | IPC分類 |
| 申請案號： | |

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

| | | |
|--------------------|-----------------------|--------------------|
| 一、 發明名稱 | 中文 | |
| | 英文 | |
| 二、 發明人 (共4人) | 姓名 (中文) | 4. 張信貞 |
| | 姓名 (英文) | 4. Shing-Jen Chang |
| | 國籍 (中英文) | 4. 中華民國 TW |
| | 住居所 (中 文) | 4. 新竹市光復路二段321號 |
| | 住居所 (英 文) | 4. |
| 三、 申請人 (共1人) | 名稱或 姓名 (中文) | |
| | 名稱或 姓名 (英文) | |
| | 國籍 (中英文) | |
| | 住居所 (營業所) (中 文) | |
| | 住居所 (營業所) (英 文) | |
| | 代表人 (中文) | |
| | 代表人 (英文) | |



0424_9114TWE(N1);02910014;CATHTWAN.psd

四、中文發明摘要 (發明名稱：可照光硬化之顏料型噴墨墨水組合物)

本發明提供一種可照光硬化之顏料型噴墨墨水組合物，其包括：5至95 wt%之水；0.5至20 wt%之顏料；1至70 wt%之可光硬化成份；以及0.0001～30 wt%之一反應型界面活性劑。此反應型界面活性劑可為顏料分散劑，以用作分散顏料粒子，或者可為乳化劑，以用作乳化可光硬化成份。

伍、本案代表圖為：第_____1_____圖

陸、英文發明摘要 (發明名稱：)



一、本案已向

國家(地區)申請專利

申請日期

案號

主張專利法第二十四條第一項優先權。

二、主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

日期：

三、主張本案係符合專利法第二十條第一項第一款但書或第二款但書規定之期間

日期：

四、有關微生物已寄存於國外：

寄存國家：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。



五、發明說明 (1)

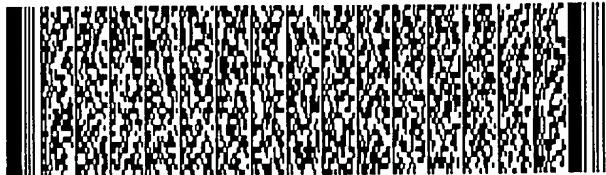
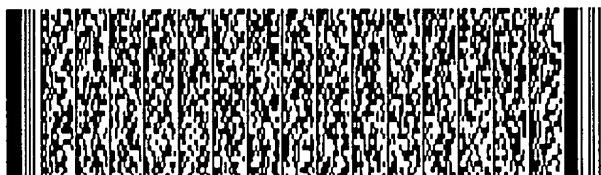
發明所屬之技術領域

本發明有關於一種可照光硬化之顏料型噴墨墨水組合物，特別有關於一種包括反應型界面活性劑之可照光硬化之顏料型噴墨墨水組合物。

先前技術

早期之噴墨列印採用水性墨水(water-based ink)，其含有水溶性溶劑。其噴墨方式為，將水性墨水噴印至具吸墨性(ink-absorbent)之基材(如紙張)或已塗佈吸墨層之基材上，藉墨水之滲透吸收和乾燥來固定畫像。使用水性墨水，乾燥時間較長，無法噴印至無法吸墨之基材上(如玻璃、塑膠、金屬、陶瓷)。此外，乾燥後之畫像(image)的耐水性亦較差，接觸汗等之水份有可能會有部份溶解，造成畫像損傷，影響畫像之保存性。

由於水性墨水的上述缺點，因此有光硬化型(photo-curing type; ultraviolet-curing type)噴墨墨水之產品問市。光硬化型噴墨墨水包括顏料，顏料之分散劑，照光硬化(照光聚合)之成份(如單體、樹脂、或寡聚物)，乳化照光硬化成份之乳化劑，以及光起始劑，以乳化之方式或溶解之方式導入墨水。將光硬化型噴墨墨水噴印至基材上後，以光(紫外線、紅外線、電子束)照射後，可使墨水內的成份硬化成膜。因此，不僅可將列印畫像固定於可吸墨的基材上，亦可固定於不可吸墨之基材上，例如玻璃、塑膠、金屬、陶瓷等。如此，可提昇顏料在基材



五、發明說明 (2)

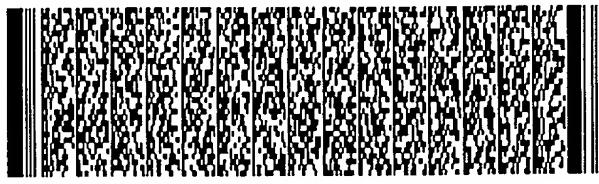
上之附著性與耐水耐刮等特性，且可列印基材種類增多，節省吸墨層塗佈成本，並提高畫像保存性。

通常顏料型噴墨墨水中，顏料的平均粒徑在200nm以下，因此必須有適當的分散劑搭配研磨設備及製程將顏料粒子微粒化，以達到可噴墨之要求。微粒化之顏料分散液尚需具有良好之分散安定性，以避免在墨水噴印之過程中因顏料凝集，粒徑增大，進而阻塞噴嘴。光硬化型噴墨墨水為了具備照光硬化之特性，所以在墨水中尚需摻入光硬化成分，以乳化之方式或溶解之方式導入墨水。

上述用來分散顏料之分散劑，以及用來乳化可光硬化成份之乳化劑，會影響墨水的表面張力與黏度，進而影響墨水之噴墨特性，

關於光硬化型噴墨墨水中所使用的顏料分散劑，中華民國專利第271464號使用可溶解光硬化樹脂之分散劑；JP09165540, US5952401, JP2001288386中使用非光可硬化型的分散劑。關於乳化劑，US6326419使用非光硬化型的乳化劑乳化可紫外線硬化之單體或寡聚合物成份。

上述習知技術中，光硬化型噴墨墨水中所使用之分散劑或乳化劑，都是屬於非光硬化型的(非反應型的)，在照光後無法反應。因此，非反應型的分散劑及乳化劑會留在列印畫像內，將會產生類似塑化劑之作用，會影響列印畫像與基材間之附著力，以及列印畫像本身之耐磨、耐刮等物性。



五、發明說明 (3)

發明內容

本發明之目的即為解決上述問題，而提供一種可照光硬化之顏料型噴墨墨水組合物，其具有良好噴墨性、成膜物性和耐水程度。

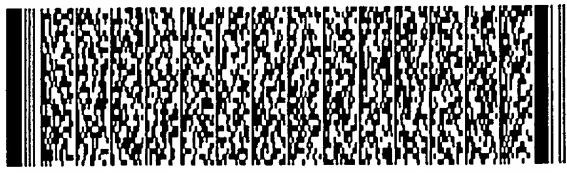
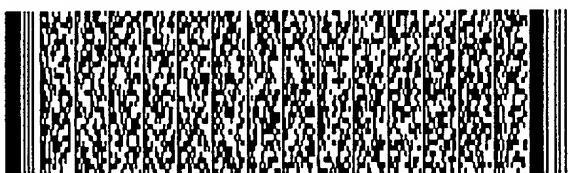
為達成本發明之目的，本發明可照光硬化之顏料型噴墨墨水組合物包括：5至95 wt%之水；0.5至20wt%之顏料；1至70wt%之可光硬化成份；以及0.0001～30 wt%之一反應型界面活性劑。反應型界面活性劑之較佳用量為0.5至15 wt%。

本發明之反應型界面活性劑可為一顏料分散劑，以用作分散顏料粒子，或者，可為一乳化劑，用作乳化可光硬化成份。

本發明之特徵為，使用反應型界面活性劑作為分散研磨顏料用之分散劑，或是乳化可光硬化成份(單體、寡聚合物、或樹脂)之乳化劑。所以，在墨水配製與使用過程中，反應型界面活性劑具有使顏料微粒化與分散安定之作用，以及使可光硬化成份乳化安定之作用。

除上述成份之外，本發明可照光硬化之顏料型噴墨墨水組合物可更包括0.05至15 wt%之一光起始劑(photoinitiator)，較佳用量為0.1至10 wt%。此時，反應型界面活性劑可同時乳化可光硬化成份和光起始劑。

適用於本發明之反應型界面活性劑可為可照光硬化者，例如含有C=C雙鍵，以進行自由基聚合反應。較佳情況下，C=C雙鍵可位於反應型界面活性劑之分子鏈末端，



五、發明說明 (4)

例如位於主鏈(main chain)或支鏈(side chain)之末端，以增加反應性。本發明適用之反應性界面活性劑，其親水親油平衡值(HLB)可在8至16之間，較佳者為12至16之間。

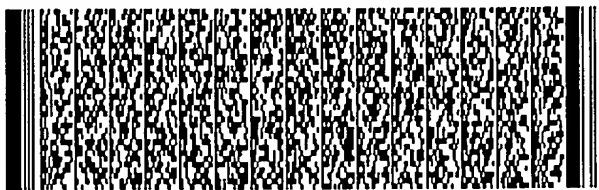
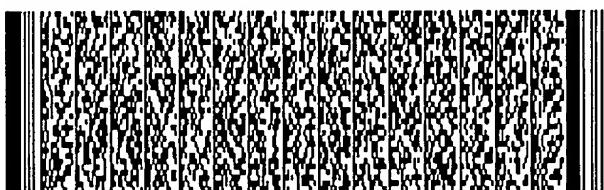
本發明之可照光硬化之顏料型噴墨墨水組合物，其表面張力可在20至65 mN/m之間，較佳者在20至40 mN/m之間。

本發明之光硬化型墨水可成功地噴印在不吸墨之基材(如玻璃、塑膠、金屬、陶瓷…等基材)上，具有良好噴墨特性，照光硬化後列印畫像具有良好之固定性、成膜物性與耐水性。並且，在噴墨後照UV光時，由於反應型界面活性劑含有可反應之官能基，可以參與其他單體、寡聚合物之聚合反應(光硬化反應)，可增進列印畫像之保存性和物性，而不致於產生習知技術中使用非反應型界面活性劑所引起類似塑化劑之副作用。

實施方式

實施例1：使用反應型界面活性劑作為照光硬化樹脂與光起始劑之乳化劑

將紅色顏料(pigment Red 254)33克和非反應型顏料分散劑Sinonate 9620P(中日化學)9.9克與苯乙烯/丙烯酸團鏈共聚合物分散劑(Styrene/Acrylic acid block Copolymer, ST/AA=1/1，分子量約3200)9.9g，水167.2克，玻璃研磨珠644克，經潤濕後研磨10小時，經過濾分離研磨珠後得到顏料濃縮液DBR006。濃縮液固含量8.6%，以



五、發明說明 (5)

Kruss K7 表面張力計測得表面張力為 46.5 mN/m，以 Brook field DV II 黏度計測得黏度為 3.02 cps，以 Malvern Particle Sizer 測得顏料平均粒徑為 69.7 奈米。

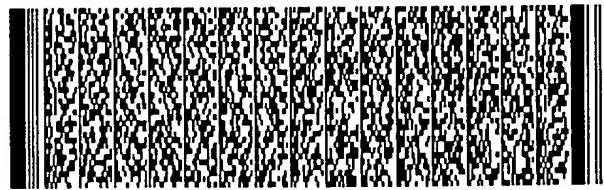
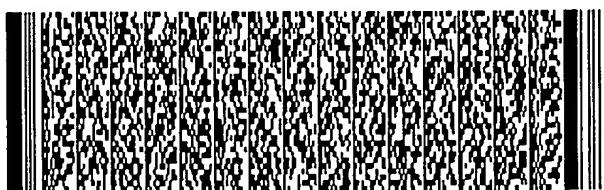
使用光起始劑

2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one(1.8 重量份) 和可光硬化化合物 Sartomer SR259(20 重量份)、Sartomer SR502(1.5 重量份) 混合攪拌 10 分鐘，再加入共溶劑 2-pyrrolidone(5 重量份) 與陰離子反應型界面活性劑 MS-60(10 重量份，中日化學製造，組成為 Bis(polyoxyethylene polyphenyl ether) methacryl sulfate ammonium salt) 作乳化劑，攪拌混合 10 分鐘，隨後加入 50 重量份之水，以高速攪拌均質機用 5000 rpm 轉速攪拌 5 分鐘。靜置待泡沫消失後加入紅色顏料濃縮液 DBR006(15 重量份)，攪拌 15 分鐘即配成光硬化型噴墨墨水。墨水表面張力 38 mN/m，黏度 18.4 cps。

將上述墨水裝入 HP51626 墨水匣，以 HP420 噴墨印表機列印至玻璃上，以 90 °C 烘 30 分再以 150 °C 烘 1 小時，以紫外燈照射 50 秒後即可將畫像固定在不具吸墨性之玻璃表面。

將上述墨水裝入 HP51626 墨水匣，以墨滴成型觀測儀量測噴墨墨滴之成型圖如第 1 圖所示，量測之墨滴噴射速度為 6 m/s。可知使用反應型界面活性劑作為照光硬化樹脂與光起始劑之乳化劑，調製所得之光硬化型噴墨墨水具有良好之噴墨性。

A. 紫外線硬化程度測試：



五、發明說明 (6)

列印色塊於玻璃上經紫外線硬化後之薄膜以百格測試

5 級：100% 附著

4 級：80% 附著 (20% 剝離)

3 級：60% 附著 (40% 剝離)

2 級：40% 附著 (60% 剝離)

1 級：20% 附著 (80% 剝離)

B. 耐水程度測試：

列印色塊於玻璃上經紫外線硬化後之薄膜以25 °C 水浸泡5分鐘後

5 級：100% 附著

4 級：80% 附著 (20% 剝離)

3 級：60% 附著 (40% 剝離)

2 級：40% 附著 (60% 剝離)

1 級：20% 附著 (80% 剝離)

紫外線硬化程度測試和耐水程度測試的結果，如表1所示。

實施例2：使用反應型界面活性劑作為照光硬化樹脂與光起始劑之乳化劑

使用光起始劑

2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one(1.8 重量份)和可光硬化化合物Sartomer SR259(20 重量份)、Sartomer SR502(1.5 重量份)混合攪拌10 分鐘，再加入共溶劑2-pyrrolidone(5 重量份)與反應型界面活性劑



五、發明說明 (7)

REM-A101 (5 重量份，信守化學製造) 作乳化劑攪拌混合10分鐘，隨後加入50 重量份之水，以高速攪拌均質機用5000rpm 轉速攪拌5 分鐘，靜置待泡沫消失後加入實施例1所得之紅色顏料濃縮液DBR006(15 重量份)，攪拌15 分鐘即配成光硬化型噴墨墨水。

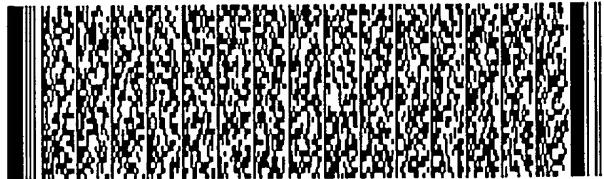
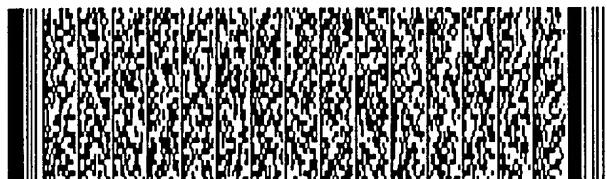
將上述墨水裝入HP51626 墨水匣，以HP420 噴墨印表機列印至玻璃上，以90 °C 烘30 分再以150 °C 烘1 小時，以紫外燈照射30 秒後即可將畫像固定在不具吸墨性之玻璃表面。

紫外線硬化程度測試和耐水程度測試的結果，如表1 所示。

實施例3：使用反應型分散劑研磨顏料成濃縮液，再配製光硬化型噴墨墨水

將紅色顏料(pigment Red 254)27.75 克與反應型分散劑MS-60(中日化學)12.3 克、研磨珠299 克和水146 克，經潤濕後，研磨10 小時，經過濾分離研磨珠後得到顏料濃縮液NDR004。濃縮液顏料固含量11.11%、pH7.56、黏度2.91cps、表面張力42.5mN/m、平均粒徑65.4 奈米。

使用光起始劑2-hydroxy-2 methyl - 1- phenyl - propan-1-one(重量份1.8)和可光硬化化合物Sartomer SR 259(重量份20) SR502(1.5 重量份)混合攪拌10 分鐘，再加入非反應乳化劑與共溶劑2- pyrrolidone (5 重量份)混合攪拌10 分鐘，隨後加入50 重量份之水，以高速攪拌均質機用5000rpm 轉速攪拌5 分鐘，靜置待泡沫消失後，加入含反



五、發明說明 (8)

應型分散劑之料濃縮液NDR004(15重量份)，攪拌5分鐘即製成光硬化型噴墨墨水。墨水表面張力44mN/m、黏度14.7cps。

將此墨水裝入HP51626墨水匣，以HP420墨印列表機列印至玻璃上，以90°C烘30分，再以150°C烘1小時，以紫外燈照射45秒後即可將畫像固定在不具吸墨性之玻璃表面。

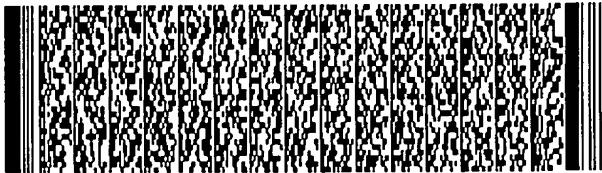
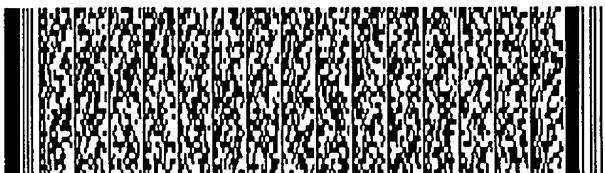
以墨滴成型觀測儀量測噴墨墨滴的墨滴成型圖，如第2圖所示。量測之墨滴噴射速度為10m/s。可知使用反應型分散劑研磨顏料成濃縮液再配製之光硬化型噴墨墨水具有良好之噴墨性。

紫外線硬化程度測試和耐水程度測試的結果，如表1所示。

比較實施例1：使用非反應型界面活性劑作為照光硬化樹脂與光起始劑之乳化劑

使用光起始劑

2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one(1.8重量份)和可光硬化化合物Sartomer SR259(20重量份)、Sartomer SR502(1.5重量份)混合攪拌10分鐘，再加入共溶劑2-pyrrolidone(5重量份)與非反應型界面活性劑sodium dodecylbenzenesulfonate(20重量份)作乳化劑攪拌混合10分鐘，隨後加入50重量份之水，以高速攪拌均質機用5000rpm轉速攪拌5分鐘，靜置待泡沫消失後加入實施例所製備之紅色顏料濃縮液DBR006(15重量份)，攪拌15分



五、發明說明 (9)

鐘即配成光硬化型噴墨墨水。

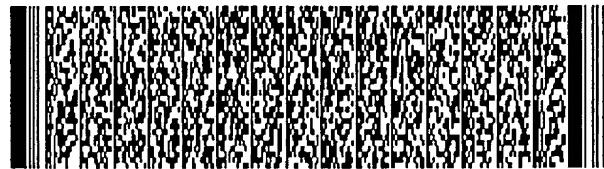
將上述墨水裝入HP51626墨水匣，以HP420噴墨印表機列印至玻璃上，以90 °C 烘30分再以150 °C 烘1小時，以紫外燈照射50秒。

紫外線硬化程度測試和耐水程度測試的結果，如表1所示。

表 1

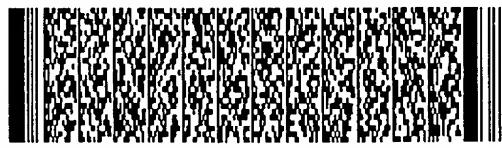
| 實施例 | 分散劑 | 乳化劑 | 紫外線硬化程度 (成膜物性) | 耐水程度 |
|---------|------------------|----------------------|-------------------|------|
| 實施例 1 | 非反應型 | 反應型乳化劑 (MS-60) | >4 級 | >3 級 |
| 實施例 2 | 非反應型 | 反應型乳化劑 (REM-A101) | >4 級 | >3 級 |
| 實施例 3 | 反應型分散劑 (MS60) | 非反應型 | >4 級 | >3 級 |
| 比較實施例 1 | 非反應型 | 非反應型 | 2 級 | 1 級 |

由表1之結果可知，本發明使用反應型界面活性劑作為光硬化樹脂和光起始劑之乳化劑，或者作為研磨顏料之分散劑。如此，相較於傳統上使用非反應型乳化劑和分散劑者，本發明所配製得之光硬化型噴墨墨水有較佳之成膜物性和耐水程度。



五、發明說明 (10)

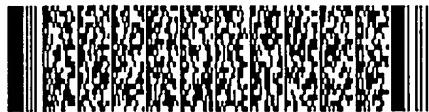
雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限制本發明，任何熟習此項技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可做更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當以後附之申請專利範圍所界定者為準。



圖式簡單說明

第1圖顯示本發明實施例1製得墨水之噴墨墨滴之成型圖。

第2圖顯示本發明實施例3製得墨水之噴墨墨滴之成型圖。



六、申請專利範圍

1. 一種可照光硬化之顏料型噴墨墨水組合物，其包括：

5至95 wt%之水；

0.5至20 wt%之顏料；

1至70 wt%之可光硬化成份；以及

0.0001~30 wt%之一反應型界面活性劑。

2. 如申請專利範圍第1項所述之可照光硬化之顏料型噴墨墨水組合物，其中該反應型界面活性劑為可照光硬化。

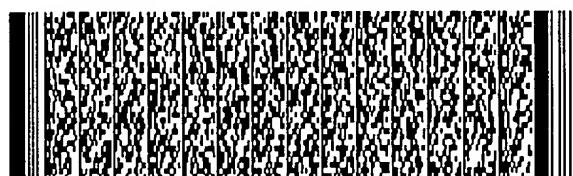
3. 如申請專利範圍第2項所述之可照光硬化之顏料型噴墨墨水組合物，其中該反應型界面活性劑含有C=C雙鍵。

4. 如申請專利範圍第3項所述之可照光硬化之顏料型噴墨墨水組合物，其中該C=C雙鍵在反應型界面活性劑之分子鏈末端。

5. 如申請專利範圍第1項所述之可照光硬化之顏料型噴墨墨水組合物，其中該反應型界面活性劑之親水親油平衡值(HLB)在8至16之間。

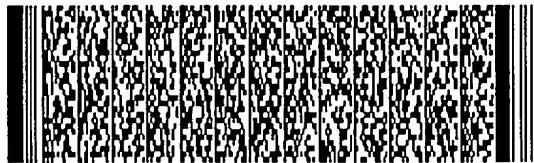
6. 如申請專利範圍第5項所述之可照光硬化之顏料型噴墨墨水組合物，其中該反應型界面活性劑之親水親油平衡值(HLB)在12至16之間。

7. 如申請專利範圍第1項所述之可照光硬化之顏料型噴墨墨水組合物，其中該反應型界面活性劑之用量為0.5至15 wt%。

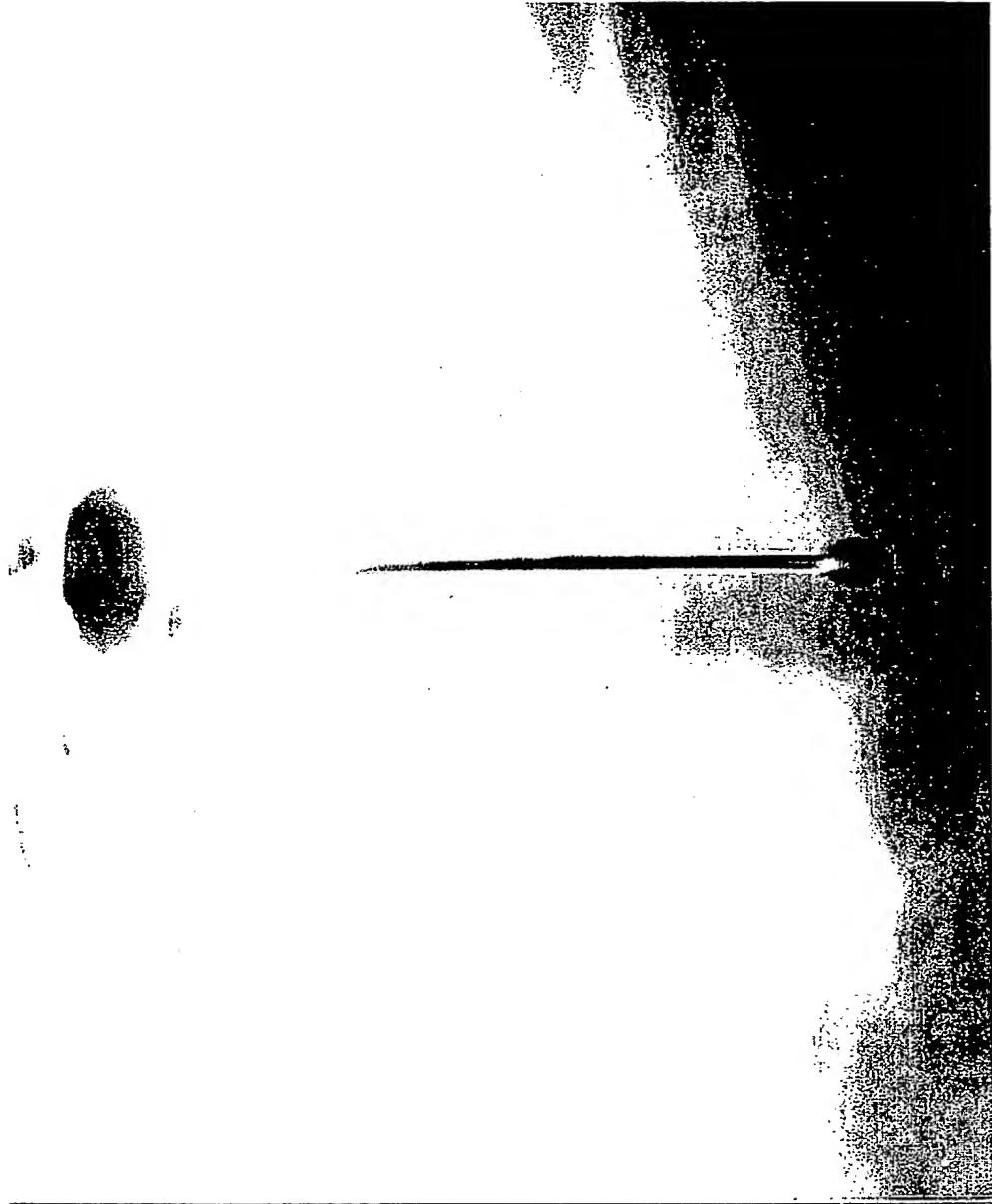


六、申請專利範圍

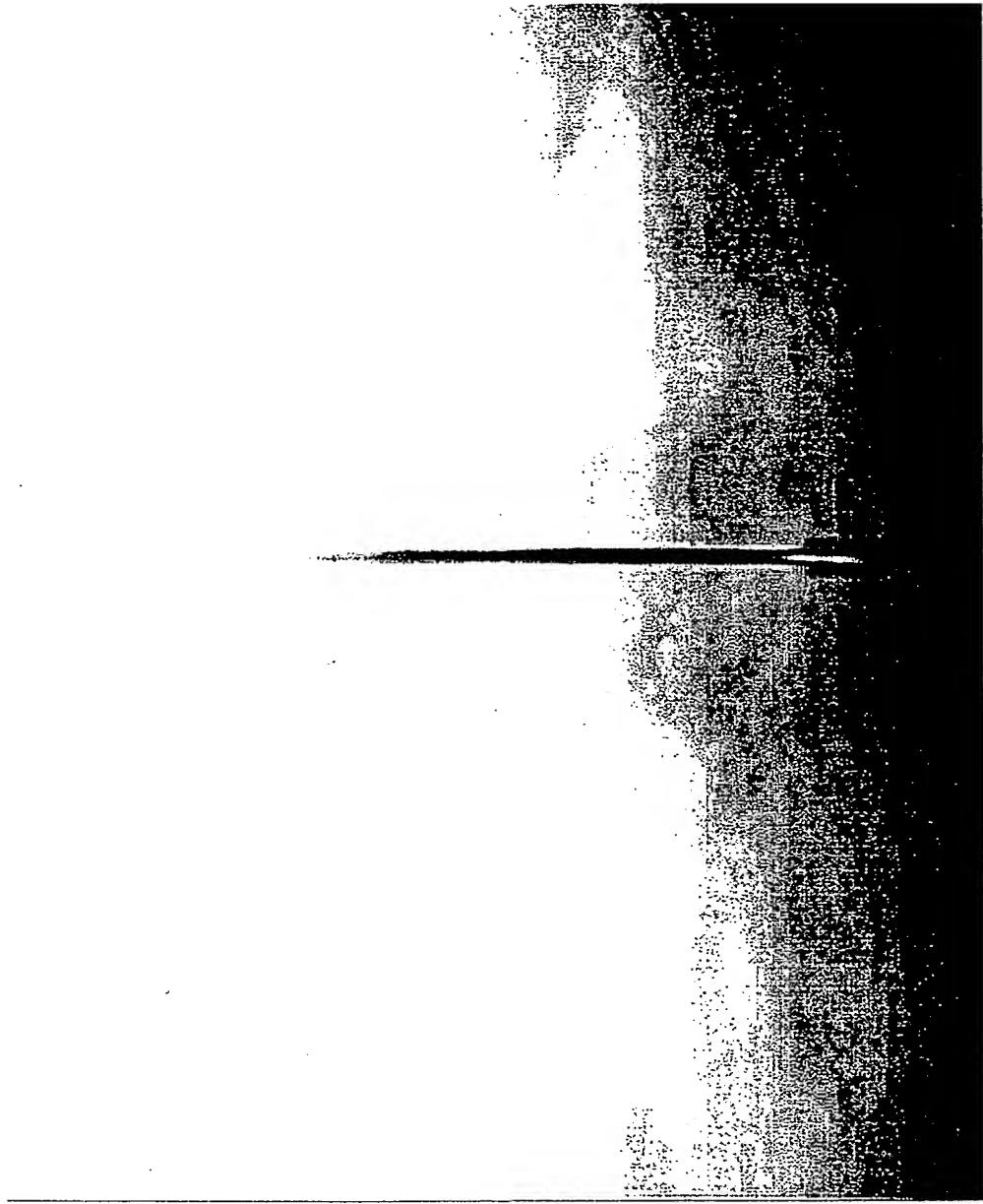
8. 如申請專利範圍第1項所述之可照光硬化之顏料型噴墨墨水組合物，其表面張力在20至65 mN/m之間。
9. 如申請專利範圍第8項所述之可照光硬化之顏料型噴墨墨水組合物，其表面張力在20至40 mN/m之間。
10. 如申請專利範圍第1項所述之可照光硬化之顏料型噴墨墨水組合物，其中該反應性界面活性劑為一顏料分散劑，係用作分散顏料粒子。
11. 如申請專利範圍第1項之可照光硬化之顏料型噴墨墨水組合物，其中該反應性界面活性劑為一乳化劑，係用作乳化該可光硬化成份。
12. 如申請專利範圍第1項之可照光硬化之顏料型噴墨墨水組合物，其更包括0.05至15 wt%之一光起始劑。
13. 如申請專利範圍第12項之可照光硬化之顏料型噴墨墨水組合物，其中該反應性界面活性劑為一乳化劑，係用作乳化該可光硬化成份和該光起始劑。



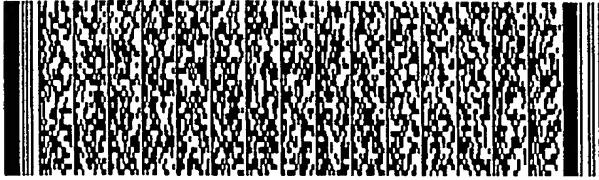
第 1 圖



第 2 圖



第 1/17 頁



第 2/17 頁



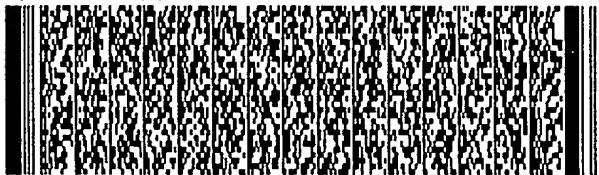
第 3/17 頁



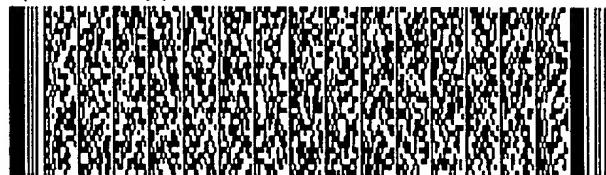
第 4/17 頁



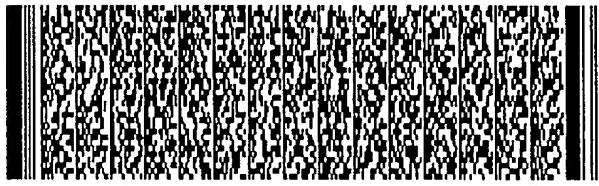
第 5/17 頁



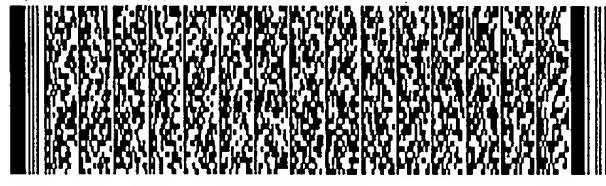
第 5/17 頁



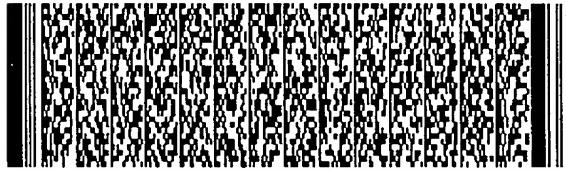
第 6/17 頁



第 6/17 頁



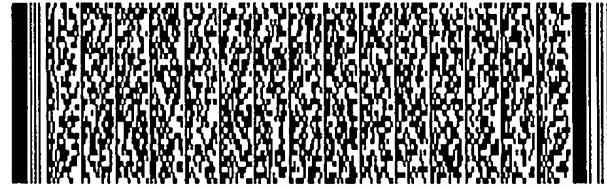
第 7/17 頁



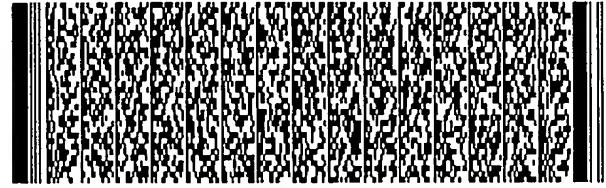
第 7/17 頁



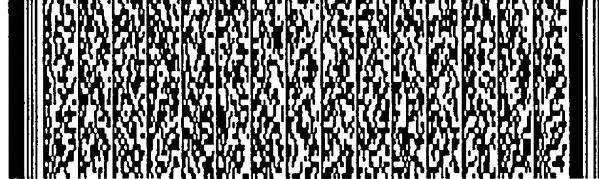
第 8/17 頁



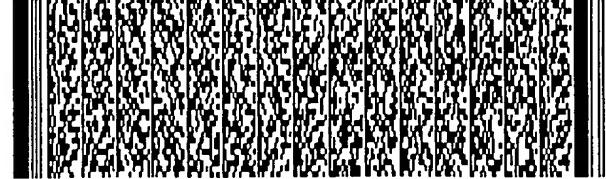
第 8/17 頁



第 9/17 頁



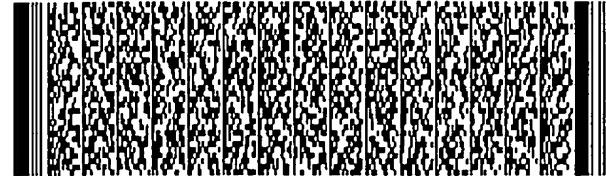
第 9/17 頁



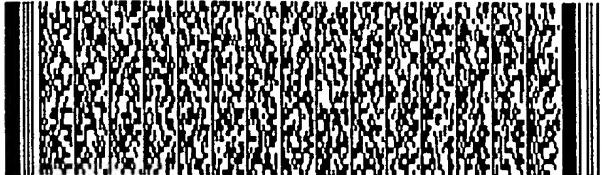
第 10/17 頁



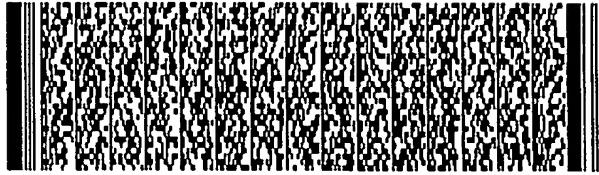
第 11/17 頁



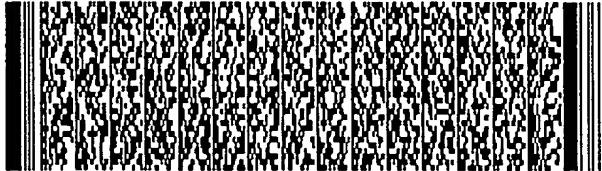
第 11/17 頁



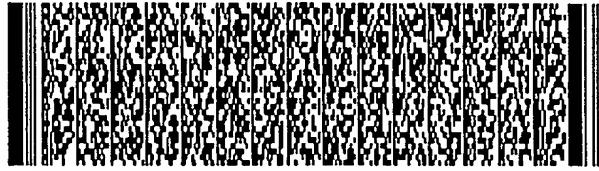
第 12/17 頁



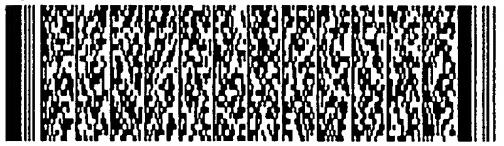
第 12/17 頁



第 13/17 頁



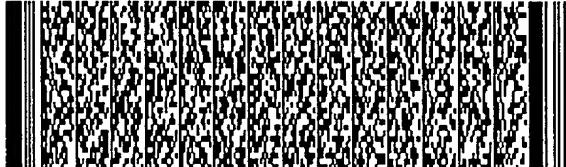
第 14/17 頁



第 15/17 頁



第 16/17 頁



第 17/17 頁

